

# Citation 3

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-261540

(P2001-261540A)

(43) 公開日 平成13年9月26日 (2001.9.26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
A 6 1 K 7/42		A 6 1 K 7/42	
47/02		47/02	
47/08		47/08	
47/14		47/14	
47/18		47/18	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-70070 (P2001-70070)	(71) 出願人	590001212 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー フェン カールレーボッシュェストラーセ 38
(22) 出願日	平成13年3月13日 (2001.3.13)	(72) 発明者	トーマス ハイデンフェルダー ドイツ連邦共和国 レーマーベルク フリ ーデンスシュトラーセ 2アー
(31) 優先権主張番号	1 0 0 1 2 4 0 8 . 9	(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)
(32) 優先日	平成12年3月15日 (2000.3.15)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光安定性UVフィルタとしての光保護剤組合物の使用及び光保護剤組合物を含有する化粧品調製物及び医薬品調製物

(57) 【要約】

【課題】 UV-A領域で高い吸光度で吸収し、光安定性であり、わずかな固有色、つまり鋭いバンド構造を示し、置換基によって油中又は水にも可溶性でにできる化粧品及び医薬品目的の光保護剤を提案すること

【解決手段】 成分A) として主にUV-A領域で吸収性の化合物及び成分B) としてさらにUV-A領域、UV-B領域及び及び両方の領域にわたり吸収性の化合物を含有し、UV-A領域中で吸収性の成分

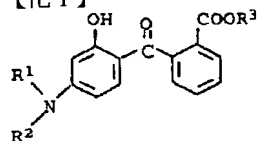
(A) は、少なくともA a) 一般式Iのヒドロキシベンゾフェノンの有効量並びに場合により付加的にA b) 一般式IIで示される4, 4'-ジアリールブタジエンの有効量を含有し、及び成分B) としてB a)、B b)、B c)、B d)、B e)、B f)、B g) 及びB h) の化合物からなる混合物からなるグループから選択される少なくとも1種の化合物の有効量を含有する光保護剤組合物の太陽光に対するヒトの皮膚又はヒトの毛髪のための化粧品調製物及び医薬品調製物中の光安定性UVフィルタとしての使用

## 【特許請求の範囲】

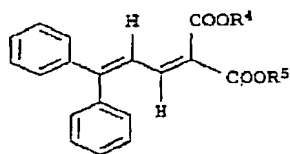
## 【請求項1】 次の成分：

- A) 主にUV-A領域で吸収性の化合物  
 B) さらにUV-A領域、UV-B領域及び及び両方の領域にわたり吸収性の化合物を含有し、その際、UV-A領域中で吸収性の成分(A)は、少なくとも  
 A a) 一般式I

## 【化1】

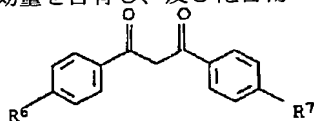


I 10



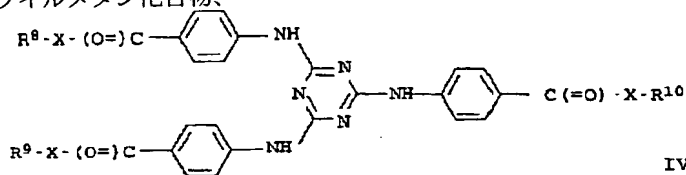
II

【式中、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は相互に無関係に、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>シクロアルキル又はC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>シクロアルケニルを表す】で示される4, 4'-ジアリールブタジエンの有効量を含有し、及び化合物



III

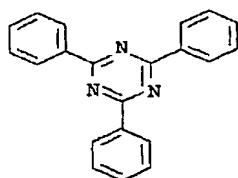
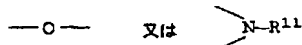
【式中、R<sup>6</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルを表し、R<sup>7</sup>は水素、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル又はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシを表す】で示されるジベンゾイルメタン化合物、



IV

【式中、R<sup>8</sup>～R<sup>10</sup>は相互に無関係に置換又は非置換のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>5</sub>～C<sub>10</sub>アリール、C<sub>5</sub>～C<sub>10</sub>ヘテロアリール又はSpSilを表し、その際、Spはスペーサを表し、Silはシラン基、オリゴシロキサン基、又はポリシロキサン基を表し、Xは二価の基

## 【化5】



V

【式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は相互に無関係に、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>シクロアルキル又はC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>シクロアルケニルを表し、その際、置換基R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はこれらが結合している窒素原子と一緒になって5員又は6員の環を形成してもよく、R<sup>3</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキルを表す】で示されるヒドロキシベンゾフェノンの有効量並びに場合により付加的に

A b) 一般式II

## 【化2】

B)として

B a) 式III

## 【化3】

B b) 式IV

## 【化4】

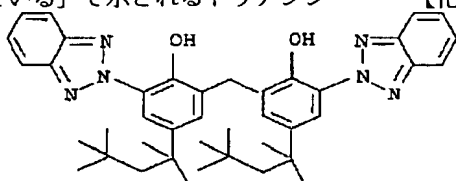
を表し、その際、R<sup>11</sup>は水素又は置換又は非置換のC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>5</sub>～C<sub>10</sub>アリール又はC<sub>5</sub>～C<sub>10</sub>ヘテロアリールを表す】で示されるトリアジン誘導体、

B c) 式V

## 【化6】

〔式中、フェニル環に少なくとも1個の $\alpha$ -ヒドロキシ基及び1~20個のC原子を有する少なくとも1個の $p$ -アルコキシ基が結合している〕で示されるトリアジン

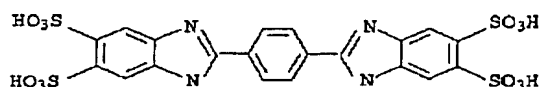
化合物、  
B d) 式V I  
【化7】



VI

で示されるベンゾトリアゾール誘導体、  
B e) 式V I I

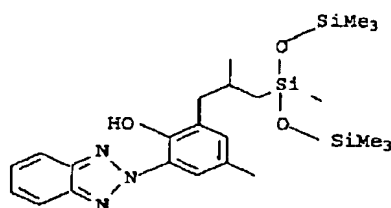
10 【化8】



VII

で示されるベンゾイミダゾール誘導体及びその塩、  
B f) 式V I I I

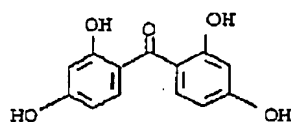
【化9】



VIII

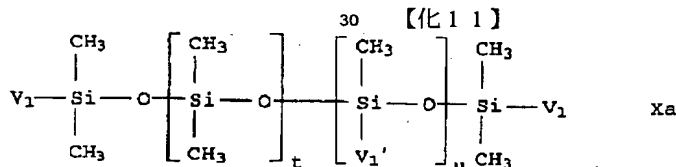
で示されるベンゾトリアゾール誘導体、  
B g) 式I X

【化10】



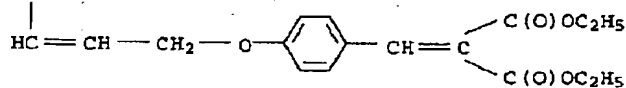
IX

で示される $o$ 、 $o'$ 、 $p$ 、 $p'$ -テトラヒドロキシベン  
ゾフェノン及び

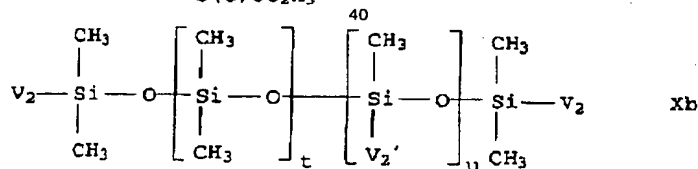
B h) 式X a  
【化11】

Xa

〔式中、 $V_1'$  は基  
【化12】



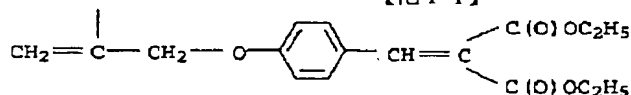
を表し、 $V_1$  はメチル基又は $V_1'$  を表す〕で示される  
オルガノシロキサンベンザルマロネート、又は式X b  
【化13】



Xb

〔式中、 $V_2'$  は

【化14】



の構造の基を表し、 $V_2$  はメチル基又は $V_2'$  を表す]

50

で示されるオルガノシロキサンベンザルマロネート、又

は式X a及びX bの化合物からなる混合物〔その際、tは100までの値を表し、uは20までの値を表すが、ただし、 $V_1 = V_1'$  及び/又は $V_2 = V_2'$  である場合u=0であり、 $V_1 = \text{CH}_3$  及び/又は $V_2 = \text{CH}_3$  である場合uは1~20の値を表す〕からなるグループから選択される少なくとも1種の化合物の有効量を含有する光保護剤組合物の、場合により化粧品調製物及び医薬品調製物にとって常用のUV領域において吸収性の他の化合物と組み合わせた、太陽光に対するヒトの皮膚又はヒトの毛髪の保護のための化粧品調製物及び医薬品調製物中の光安定性UVフィルタとしての使用。

【請求項2】 主成分A)として、 $R^3$  がn-ヘキシルを表す請求項1記載の一般式Iのヒドロキシベンゾフェノン含有する、請求項1記載の光保護剤組合物の使用。

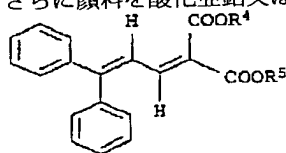
【請求項3】  $R^4$  及び/又は $R^5$  がネオペンチルを表す式I Iの化合物含有する、請求項1記載の光保護剤組合物の使用。

【請求項4】 成分B b)として、基-X- $R^8$  から-X- $R^{10}$  が2-エチルヘキシルオキシを表す式I Vのトリアジン誘導体含有する、請求項1記載の光保護剤組合物の使用。

【請求項5】 成分B b)として、基-X- $R^8$  がt-ブチルアミノを表し、基-X- $R^9$  及び-X- $R^{10}$  が2-エチルヘキシルオキシを表す式I Vのトリアジン誘導体含有する、請求項1記載の光保護剤組合物の使用。

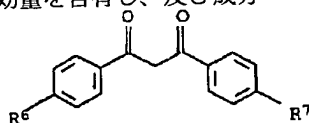
【請求項6】 式Iの主成分A a)を、光保護剤組合物に対して少なくとも5質量%の量で含有する、請求項1記載の光保護剤組合物の使用。

【請求項7】 B)に対してさらに顔料を酸化亜鉛又は



II

〔式中、 $R^4$  及び $R^5$  は相互に無関係に、水素、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$  シクロアルキル又は $C_3 \sim C_{10}$  シクロアルケニルを表す〕で示される4, 4'-ジアリールブタジエンの有効量を含有し、及び成分



III

〔式中、 $R^6$  は $C_1 \sim C_{12}$  アルキルを表し、 $R^7$  は水素、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル又は $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシを表す〕で示されるジベンゾイルメタン化合物、

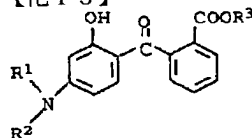
二酸化チタンの形で含有する、請求項1記載の光保護剤組合物の使用。

【請求項8】 280~400nmの範囲内のUV線に対してヒトの表皮又はヒトの毛髪を保護するための光保護剤組合物を含有する化粧品調製物及び医薬品調製物において、化粧品及び医薬品に適した担持剤中に、光安定性UVフィルタとして光保護剤組合物の有効量を、場合により化粧品調製物及び医薬品調製物にとって常用のUV領域において吸収性の他の化合物と組み合わせて含有し、前記の光保護剤組合物は

A) 主にUV-A領域において吸収性の化合物及び  
B) さらにUV-A領域、UV-B領域及び両方の領域にわたり吸収性の化合物を有し、その際、UV-A領域中で吸収性の成分(A)は、少なくとも

A a) 一般式I

【化15】



I

〔式中、 $R^1$  及び $R^2$  は相互に無関係に、水素、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$  シクロアルキル又は $C_3 \sim C_{10}$  シクロアルケニルを表し、その際、置換基 $R^1$  及び $R^2$  はこれらが結合している窒素原子と一緒になって5員又は6員の環を形成してもよく、 $R^3$  は $C_1 \sim C_{20}$  アルキルを表す〕で示されるヒドロキシベンゾフェノンの有効量並びに場合により付加的に

A b) 式I I

【化16】

B)は

B a) 式I I I

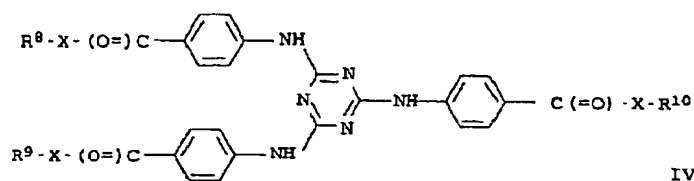
【化17】

B b) 式I V

【化18】

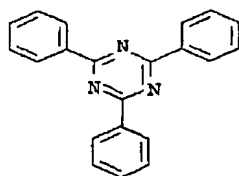
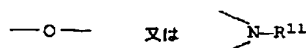
7

8



〔式中、 $R^8 \sim R^{10}$  は相互に無関係に、場合により置換された  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$  アリール、 $C_5 \sim C_{10}$  ヘテロアリール又は  $SpSi$  を表し、その際、 $Sp$  はスパーサを表し、 $Si$  はシロキサン基、オリゴシラン基、又はポリシロキサン基を表し、 $X$  は二価の基

【化19】



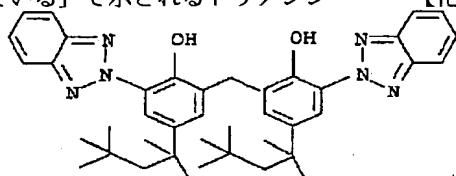
20

〔式中、フェニル環に少なくとも1個の  $o$ -ヒドロキシ基及び1～20個の  $C$  原子を有する少なくとも1個のパラアルコキシ基が結合している〕で示されるトリアジン

誘導体、

Bd) 式VI

【化21】

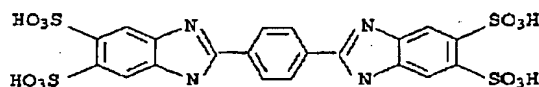


30

で示されるベンゾトリアゾール誘導体、

【化22】

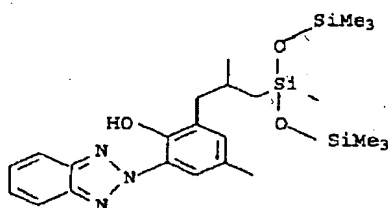
Be) 式VII



で示されるベンゾイミダゾール誘導体及びその塩、

【化23】

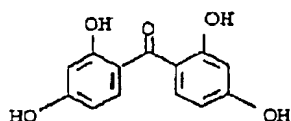
Bf) 式VIII



で示されるベンゾトリアゾール誘導体、

【化24】

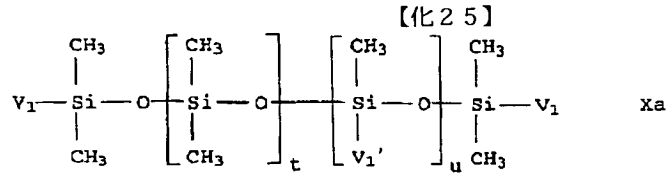
Bg) 式IX



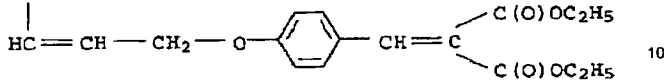
で示される  $o$ ,  $o'$ ,  $p$ ,  $p'$ -テトラヒドロキシベンゾフェノン及び

50

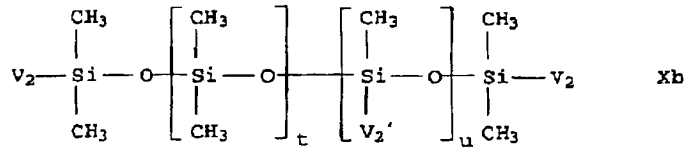
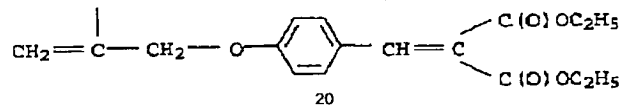
B h) 式X a

[式中、V<sub>1</sub>' は基

【化26】

を表し、V<sub>1</sub> はメチル基又はV<sub>1</sub>' を表す] で示される  
オルガノシロキサンベンザルマロネート、又は式X b

【化27】

[式中、V<sub>2</sub>' は

の構造の基を表し、V<sub>2</sub> はメチル基又はV<sub>2</sub>' を表す] で示されるオルガノシロキサンベンザルマロネート、又は式X a及びX bの化合物からなる混合物[その際、t は100までの値を表し、uは20までの値を表すが、ただし、V<sub>1</sub> = V<sub>1</sub>' 及び/又はV<sub>2</sub> = V<sub>2</sub>' である場合u=0であり、V<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub> 及び/又はV<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub> である場合uは1~20の値を表す] からなるグループから選択される少なくとも1種の化合物の有効量を、場合により化粧品調製物及び医薬品調製物にとって常用のUV領域において吸収性の他の化合物と組み合わせて、太陽光に対するヒトの皮膚又はヒトの毛髪の保護のための化粧品調製物及び医薬品調製物中の光安定性UVフィルタとして有することを特徴とする化粧品調製物及び医薬品調製物。

【請求項9】 光保護剤組合物が主成分A)として、R<sup>3</sup> がn-ヘキシルを表す請求項8記載の一般式Iのヒドロキシベンゾフェノンを含む、請求項8記載の光保護剤組合物を含有する化粧品調製物及び医薬品調製物。

【請求項10】 光保護剤組合物が、R<sup>4</sup> 及び/又はR<sup>5</sup> がネオペンチルを表す式I Iの化合物を含む、請求項8記載の光保護剤組合物を含有する化粧品調製物及び医薬品調製物。

【請求項11】 光保護剤組合物が成分B b)として、基-X-R<sup>8</sup> から-X-R<sup>10</sup> が2-エチルヘキシルオキシを表す式I Vのトリアジン誘導体を含む、請求項8記載の光保護剤組合物を含有する化粧品調製物及び医薬品調製物。

【請求項12】 光保護剤組合物が成分B b)として、基-X-R<sup>8</sup> がt-ブチルアミノを表し、基-X-R<sup>9</sup> 及び-X-R<sup>10</sup> が2-エチルヘキシルオキシを表す式

I Vのトリアジン誘導体を含む、請求項8記載の光保護剤組合物を含有する化粧品調製物及び医薬品調製物。

【請求項13】 光保護剤組合物が、光保護剤組合物に対して少なくとも5質量%の量で式Iの主成分A a)を含む、請求項8記載の光保護剤組合物を含有する化粧品調製物及び医薬品調製物。

【請求項14】 光保護剤組合物がB)に対してさらに顔料を酸化亜鉛又は二酸化チタンの形で含む、請求項8記載の光保護剤組合物を含有する化粧品調製物及び医薬品調製物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、UV-A領域で吸収性の成分として、アミノ置換ヒドロキシベンゾフェノンを含むかつ、次に規定する個々のグループから選択されるUV-A領域、UV-B領域又はその両方の領域で吸収する少なくとも1つの他の光保護剤を、光安定性UVフィルタ組合物として含む光保護剤組合物の、UV線、特に320~400nmの範囲内のUV線に対するヒトの表皮及びヒトの毛髪の保護のための化粧品調製物及び医薬品調製物中での使用に関する。

【0002】

【従来の技術】 化粧品調製物及び医薬品調製物中で使用される光保護剤は、ヒトの皮膚への太陽光の有害な影響を防止するか又は少なくともその作用を減少させる課題を有する。その他に、この光保護剤はUV線による内容物質の破壊又は分解からの保護にも利用される。ヘアコスメティック調製物ではケラチン繊維のUV線による損傷を回避すべきである。

【0003】地表に達する太陽光は、UV-B線(280～320nm)及びUV-A線(>320nm)の成分を有し、これらの領域は可視光線の領域に直接隣接している。ヒトの皮膚への影響は特にUV-B線の場合には日焼けにより顕著である。従って工業的にはUV-B線を吸収し、ひいては日焼けを防止する多数の物質が提供されている。

【0004】皮膚科学的調査により、UV-A線も十分に皮膚損傷及びアレルギーを引き起こすことができ、その際、例えばケラチン又はエラスチンを損傷することが示された。それにより、皮膚の柔軟性及び保水能は減少し、つまり皮膚は弾力が少なくなり皺が生じやすくなる。太陽光が比較的強い地方の際立って高い皮膚ガン発生率は、太陽光、特にUV-A線により細胞内の遺伝情報が損傷されることを明らかに示している。従って、これらの全ての知識から、UV-A領域に対して有効なフィルター物質を開発することが必要であると考えられる。

【0005】特にUV-Aフィルタとして利用できる、従って約320～380nmの領域内で吸収極大がある、化粧品調製物及び医薬品調製物用の光保護剤に関して次第に需要が増している。できる限りわずかな使用量で所望の作用を達成するために、この種の光保護剤はさらに高い比吸光度を有するのが好ましい。さらに、化粧品調製物用の光保護剤はなお多数の他の要求、例えば化粧品用の油中での良好な溶解性、それと一緒に製造される乳化剤の高い安定性、毒性の心配のないこと並びにわずかな固有臭及びわずかな固有色を満たさなければならない。

【0006】光保護剤が満たさなければならないもう一つの要求は十分な光安定性である。しかしながらこの要求は今まで提供可能なUV-A吸収性光保護剤を用いても保障されないか又は十分に保障されなかった。

【0007】フランス国特許第2440933号明細書では、UV-Aフィルターとして4'-(1,1-ジメチルエチル)-4-メトキシベンゾイルメタンが記載されている。ここでは、280～380nmの波長を有する全てのUV線を吸収するために、GIVAUDAN社の「PARSOL 1789」の商品名で販売されている特別なUV-Aフィルターを、多様なUV-Bフィルタと組み合わせることが提案されている。

【0008】しかしながら、このUV-Aフィルタは単独で又はUV-Bフィルタと組み合わせて使用した場合、長時間の日光浴の間で皮膚の持続的保護を保障するためには光安定性が十分ではなく、全UV線に対して皮膚の有効な保護を達成しようとする場合に規則的かつ短時間の間隔で繰り返し適用する必要がある。

【0009】従って、EP-A-0514491には、不十分な光安定性のUV-Aフィルタが、それ自体UV-B領域でフィルタとして利用される2-シアノン-3,3-ジフェニルアクリル酸エステルの添加により安定化されることが記載されている。

【0010】さらに、EP-A-0251398及びEP-A-0416837によると、UV-A線及びUV-B線を吸収する発色団をつなぐことにより1つの分子にまとめることが提案されている。これは、一方で化粧品調製物中でのUV-Aフィルタ及びUV-Bフィルタの自由な組合せが不可能となり、もう一方では発色団の化学的結合の場合に特定の組合せが困難になるという欠点を有する。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、UV-A領域で高い吸光度で吸収し、光安定性であり、わずかな固有色、つまり鋭いバンド構造(scharfe Bandenstruktur)を示し、置換基によって油中又は水にも可溶性でできる化粧品及び医薬品用の光保護剤を提案することであった。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記課題は特定の光保護剤組合物により有利に解決できることが見出された。

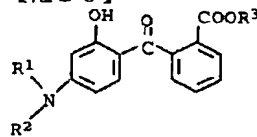
【0013】前記課題は、本発明により、

A) 主にUV-A領域で吸収性の化合物及び  
B) UV-A領域、UV-B領域及び両方の領域で吸収性の他の化合物を含有し、その際、UV-A領域で吸収性の成分(A)は、少なくとも

Aa) 一般式I

【0014】

【化29】



I

【0015】【式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は相互に無関係に、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>シクロアルキル又はC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>シクロアルケニルを表し、その際、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はこれらが結合している窒素原子と一緒になって5員又は6員の環を形成することができ、R<sup>3</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキルを表す】で示されるヒドロキシベンゾフェノンの有効量並びに場合により付加的に

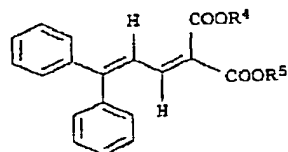
Ab) 式II

【0016】

【化30】

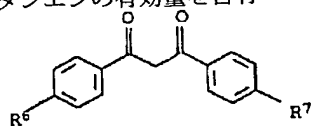
13

14



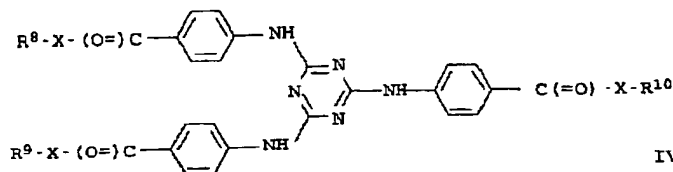
II

【0017】〔式中、 $R^4$  及び  $R^5$  は相互に無関係に、水素、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_3 \sim C_{10}$  シクロアルキル又は  $C_3 \sim C_{10}$  シクロアルケニルを表す〕で示される4,4'-ジアリールブタジエンの有効量を含有



III

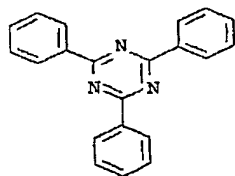
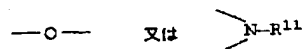
【0019】〔式中、 $R^6$  は  $C_1 \sim C_{12}$  アルキルを表し、 $R^7$  は水素、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル又は  $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシを表す〕で示されるジベンゾイルメタン化合物、



IV

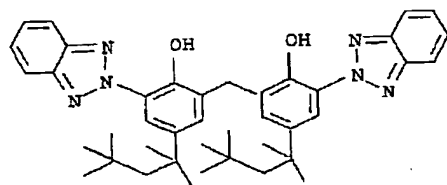
【0021】〔式中、 $R^8 \sim R^{10}$  は相互に無関係に場合により置換された  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$  アリール、 $C_5 \sim C_{10}$  ヘテロアリール又は  $SpSi$  を表し、その際、 $Sp$  はスパーサを表し、 $Si$  はシラン基、オリゴシロキサン基又はポリシロキサン基を表し、 $X$  は二価の基

【0022】  
【化33】



V

【0025】〔式中のフェニル環には少なくとも1個のヒドロキシ基及び1～20個のC原子を有する少なくとも1個のp-アルコキシ基が結合している〕で示されるトリアジン誘導体、



VI

【0027】で示されるベンゾトリアゾール誘導体、

し、及び成分B)は、

B a) 式III

【0018】

【化31】

B b) 式IV

【0020】

【化32】

【0023】を表し、その際、 $R^{11}$  は水素又は場合により置換された  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$  アリール又は  $C_5 \sim C_{10}$  ヘテロアリールを表す〕で示されるトリアジン誘導体、

B c) 式V

【0024】

30 【化34】

40 B d) 式VI

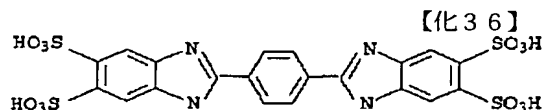
【0026】

【化35】

50 B e) 式VII



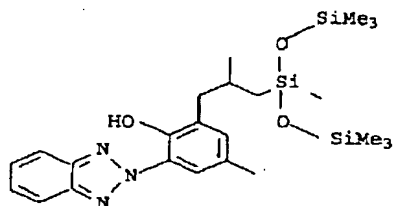
【0028】



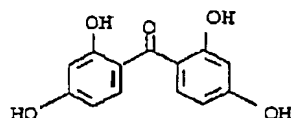
VII

【0029】で示されるベンゾイミダゾール誘導体及び  
その塩、【0030】  
【化37】

B f) 式VIII



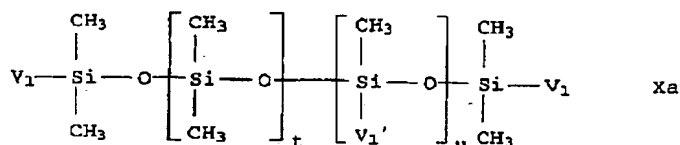
VIII

【0031】で示されるベンゾトリアゾール誘導体、  
B g) 式IX【0032】  
【化38】

IX

【0033】で示されるo, o', p, p' -テトラヒ  
ドロキシベンゾフェノン、【0034】  
【化39】

B h) 式Xa

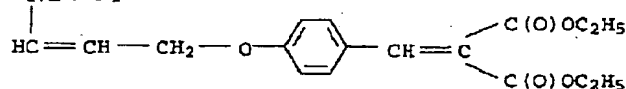


Xa

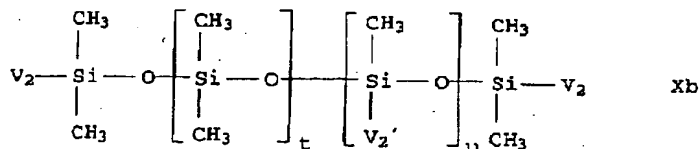
【0035】【式中、V1' は基

【0036】

【化40】



【0037】を表し、V1 はメチル基又はV1' を表

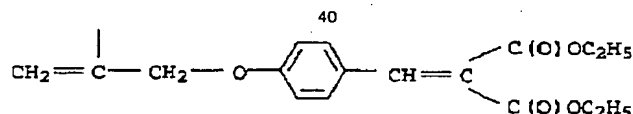
す【0038】  
又は式Xb【0038】  
【化41】

Xb

【0039】【式中、V2' は

【化42】

【0040】

【0041】の構造の基を表し、V2 はメチル基又はV  
2' を表す【0042】  
で示されるオルガノシロキサンベンザルマ  
ロネート又は式Xa及びXbの化合物からなる混合物【その際、tは100までの値を表し、uは20までの  
値を表し、ただし、V1 = V1' 及び/又はV2 =  
V2' である場合u=0であり、V1 = CH3 及び/又  
はV2 = CH3 である場合uは1~20の値を表す】からなるグループから選択される少なくとも1種の化合物  
の有効量を、場合により化粧品調製物及び医薬品調製物  
にとって公知のUV領域で吸収性の他の化合物と組み合  
わせて含有する光保護剤組合物の、太陽光に対してヒト  
の皮膚又はヒトの毛髪を保護するための化粧品調製物及  
び医薬品調製物中での光安定性UVフィルタとしての使  
用により解決された。

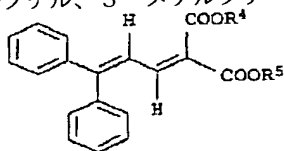
【0042】化合物(A)及び(B)からなる光保護剤組合物は、単独で又はUV領域で吸収性の他の化合物と組み合わせて適用することができるが、光保護調製剤中で化合物(A)もしくは(B)の少なくとも有効量が含まれるべきである。化合物(A)及び(B)の有効量は、一般に化粧品調製物に対してそれぞれ少なくとも0.2質量%であると解釈される。

【0043】本発明による光保護剤組合物中では一般にUV-B領域で吸収性の化合物の量が勝っている。従って、UV-A領域で吸収性の化合物(A)の含有量は、(A)及び(B)からなる光保護剤組合物に対してそれぞれ、一般に5~50質量%、有利に10~25質量%である。

【0044】本発明による光保護剤(A)及び(B)の組合物は光保護作用において相乗作用を示し、この組合せの保護作用は成分の作用の合計を上回る。

【0045】光保護剤組合物の主成分を形成する成分Aa)は先行するドイツ特許出願DE-A-11917906の対象であり、その製造も含めてそこに詳細に記載されている。

【0046】アルキル基 $R^1$ 、 $R^2$ 及び/又は $R^3$ としては、この場合分枝又は非分枝の $C_1 \sim C_{20}$ アルキル鎖、有利にメチル、エチル、 $n$ -プロピル、1-メチルエチル、 $n$ -ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、 $n$ -ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、 $n$ -ヘキシル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、 $n$ -ヘプチル、 $n$ -オクチル又は2-エチルヘキシルが挙げられる。



【0051】で示される4,4'-ジアリールブタジエンである任意に使用すべき化合物A-b)はEP-A-916335から公知である。置換基 $R^4$ 及び/又は $R^5$ は有利に $C_1 \sim C_8$ アルキル及び $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル、特に有利にネオペンチルを表す。

【0052】化合物(B)は全部公知であり、次に特徴を詳細に説明する：

(Ba)式I I Iの化合物はFR 2 440 933から公知である。式I I Iの有利な化合物として、 $p$ -メトキシ- $p'$ - $t$ -ブチルジベンゾイルメタン( $R^6$ =メトキシ、 $R^7$ = $t$ -ブチル)が挙げられる。

【0053】(Bb) $R^8 \sim R^{10}$ がアルキル、アリール又はヘテロアリールを表す式I Vの化合物はEP-A 0 796 851、EP-A 0 087 098及びEP-A 0 850 935から公知である。この場合、アルキル基として特に直鎖又は分枝鎖の $C_1 \sim C_{12}$ 、特に $C_1 \sim C_8$ 基が挙げられる。アリール基は例えばフェニル基又はナフチル基、特にフェニル基である。ヘテロアリール基として、ヘテロ原子を有する1種以上の芳香族

ル、2,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、 $n$ -ヘキシル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、 $n$ -ヘプチル、 $n$ -オクチル又は2-エチルヘキシルが挙げられる。

【0047】 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ にとって有利なアルキル基は、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、1-メチルエチル、 $n$ -ブチル、1-メチルプロピル、2-メチルプロピル、1,1-ジメチルエチル、 $n$ -ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2,2-ジメチルプロピル、2-エチルヘキシルである。

【0048】 $C_3 \sim C_{10}$ シクロアルキル基として、 $R^3$ にとって有利にシクロプロピル、シクロペンチル及びシクロヘキシルである。

【0049】式I I

【0050】

【化43】

II

の3~6員環の単環又は縮合環系が挙げられる。ヘテロ原子としては1以上の窒素原子、硫黄原子及び/又は酸素原子を環又は環系中に含有することができる。

【0054】Sp Silを表す式I Vの化合物はEP-A 0 933 376から公知である。

【0055】Spに対してスペーサの概念は、本願明細書中では、二価の分枝又は非分枝の $C_3 \sim C_{12}$ アルキレン鎖又はアルケニレン鎖を意味し、この鎖がトリアジン基を有するシラン部分、オリゴシロキサン部分又はポリシロキサン部分と結合する。

【0056】 $C_3 \sim C_{12}$ アルキレン鎖の例は、プロピレン、2-メチルプロピレン、ブチレン、ペンチレン及びヘキシレンである。

【0057】 $C_3 \sim C_{12}$ アルケニレン鎖の例は、2-プロペン-2-イレン、2-メチル-3-プロペニレン、3-ブテン-3-イレン及び4-ペンテン-4-イレンである。

【0058】有利なスペーサは $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-[CH(C$

H<sub>3</sub>)]-(CH<sub>2</sub>)-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH=CH-、-C(=CH<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>-、-C(=CH<sub>2</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-である。

【0059】シランの概念は、本願明細書中では、基SiR<sup>12</sup>R<sup>13</sup>R<sup>14</sup>であり、その際、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は相互に無関係にC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルコキシ又はフェニルを表す。

【0060】例として次のものが挙げられる：Si(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Si(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Si(イソプロピル)<sub>3</sub>、Si(tert-ブチル)<sub>3</sub>、Si(tert-ブチル(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(ヘキシル)、Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Si(OEt)<sub>3</sub>、SiPh<sub>3</sub>。

【0061】オリゴシロキサンは、一般式SiR<sup>15</sup><sub>m</sub>(OSiR<sup>15</sup><sub>3</sub>)<sub>n</sub>、(式中m=0、1又は2；n=3、2又は1及びm+n=3)、R<sup>15</sup>-[S

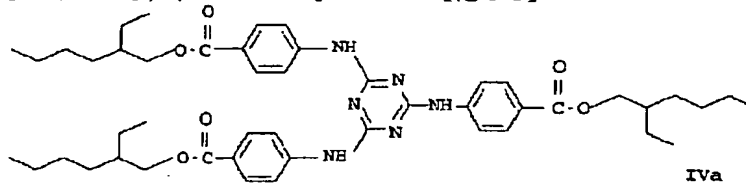
i(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>-O-]<sub>r</sub>-Si(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>-A及びR<sup>15</sup>-[Si(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>-O-]<sub>r</sub>-Si(A)(R<sup>15</sup>)-O-Si(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub>、(前記式中、Aは化学結合又はスペーサを表し、R<sup>15</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル基又はフェニル基を表し、rは1~9の値を表す)からなるグループからの基を表す。

【0062】ポリシロキサンの概念は、例えば一般式A-[Si(R<sup>16</sup>)<sub>2</sub>-O]<sub>s</sub>-Si(R<sup>16</sup>)<sub>2</sub>-A又は(R<sup>16</sup>)<sub>3</sub>-Si[O-Si(R<sup>16</sup>)<sub>2</sub>]<sub>t</sub>-[O-Si(R<sup>16</sup>)(A)]<sub>q</sub>-O-Si(R<sup>16</sup>)<sub>3</sub>、(前記式中、Aは化学結合又はスペーサを表し、R<sup>16</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキル基又はフェニル基を表し、s及びtは4~250の値を表し、qは1~30の値を表す)からなるグループからの基を表す。

【0063】式IVの化合物として、有利に式IVa

【0064】

【化44】

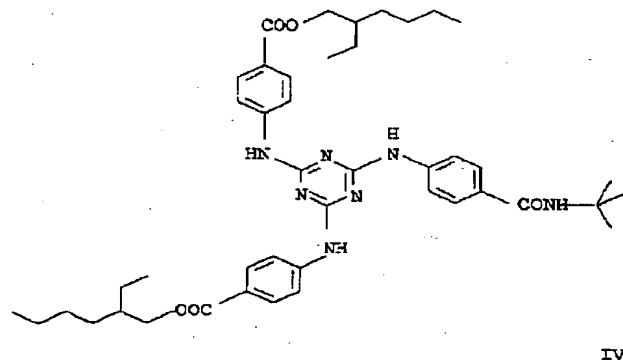


IVa

【0065】もしくは式IVb

【化45】

【0066】



IVb

【0067】で示されるトリアジン化合物が挙げられる。

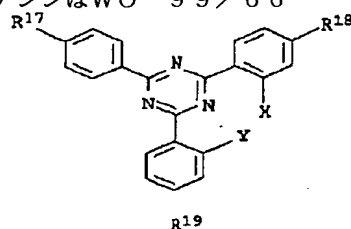
【0068】(Bc)少なくとも1個のo-ヒドロキシ基及び少なくとも1個のp-アルコキシ基により置換された式VのトリフェニルトリアジンはWO 99/66

896から公知である。

【0069】特に、式Va

【0070】

【化46】



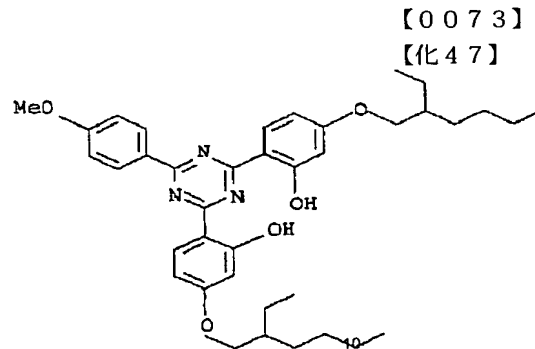
Va

【0071】[式中、Xは水素又はヒドロキシ基を表し、Yはヒドロキシ基を表し、R<sup>17</sup>は水素又はC<sub>1</sub>~

C<sub>12</sub>アルコキシ基を表し、R<sup>18</sup>及びR<sup>19</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシ基を表す]で示されるトリフェニルト

リアジンが挙げられる。

【0072】式Vb



【0074】の化合物が特に有利である。

【0075】(Bd) 式VIの化合物はCAS No. 103597-45-1である。

【0076】(Be) 式VIIの化合物はCAS No. 180898-37-7である。

【0077】(Bf) 式VIIIの化合物はCAS No. 155633-54-8である。

【0078】(Bg) 式IXの化合物はCAS No. 131-55-5である。

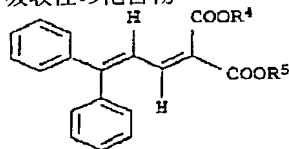
【0079】(Bh) 式Xa及びXbの化合物はEPA 0920859から公知である。

【0080】式Xa及び／又はXbの化合物の中で、特にCAS番号208391-15-5、208391-15-5D、177955-90-7、177955-90-7D及び177995-90-7DPが挙げられる。

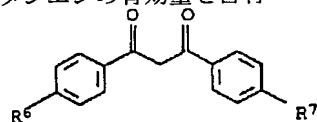
【0081】本発明により使用すべき光保護剤組合物中には化合物(Ba)～(Bh)の個々のものだけでなく、これらの化合物の複数からなる混合物が含有されていてもよい。

【0082】本発明の対象はさらに、次の成分：

A) 主にUV-A領域で吸収性の化合物



【0086】[式中、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は相互に無関係に、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>シクロアルキル又はC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>シクロアルケニルを表す]で示される4,4'-ジアリールブタジエンの有効量を含有



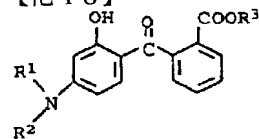
【0088】[式中、R<sup>6</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルを表し、R<sup>7</sup>は水素、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル又はC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシを表す]で示されるジベンゾイルメタン化合物、

B) さらにUV-A領域、UV-B領域及びその両方の領域にわたり吸収性の化合物を含有し、その際、UV-A領域中で吸収性の成分(A)は、少なくとも

Aa) 一般式I

【0083】

【化48】



【0084】[式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は相互に無関係に、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>シクロアルキル又はC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>シクロアルケニルを表し、その際、置換基R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はこれらが結合している窒素原子と一緒に5員又は6員の環を形成してもよく、R<sup>3</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキルを表す]で示されるヒドロキシベンゾフェノンの有効量並びに場合により付加的に

Ab) 一般式II

【0085】

【化49】

し、及び成分B)として

Ba) 式III

【0087】

【化50】

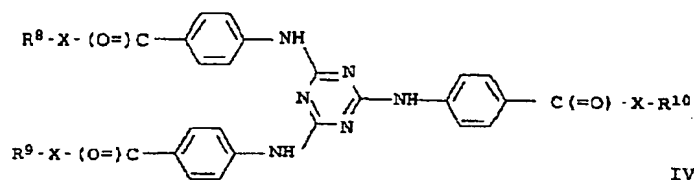
Bb) 式IV

【0089】

【化51】

23

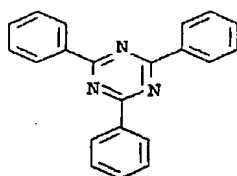
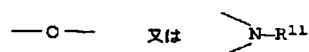
24



【0090】〔式中、 $R^8 \sim R^{10}$  は相互に無関係に置換又は非置換の  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$  アリール、 $C_5 \sim C_{10}$  ヘテロアリール又は  $SpSi$  を表し、その際、 $Sp$  はスぺーサを表し、 $Si$  はシラン基、オリゴシロキサン基、又はポリシロキサン基を表し、 $X$  は二価の基

【0091】

【化52】



【0094】〔式中、フェニル環に少なくとも1個の—ヒドロキシ基及び1～20個のC原子を有する少なくとも1個のp-アルコキシ基が結合している〕で示されるトリアジン誘導体、

【0092】を表し、その際、 $R^{11}$  は水素又は場合により置換された  $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$  アリール又は  $C_5 \sim C_{10}$  ヘテロアリールを表す〕で示されるトリアジン誘導体、

B c) 式V

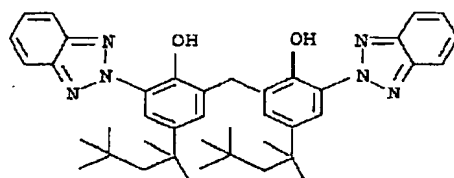
【0093】

【化53】

B d) 式VI

【0095】

【化54】

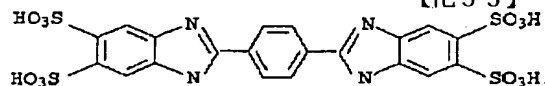


【0096】で示されるベンゾトリアゾール誘導体、

B e) 式VII

【0097】

【化55】

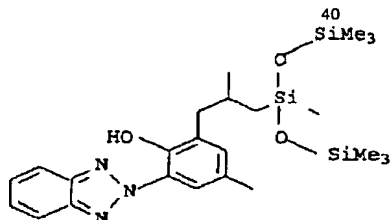


【0098】で示されるベンゾイミダゾール誘導体及びその塩、

B f) 式VIII

【0099】

【化56】

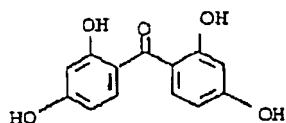


【0100】で示されるベンゾトリアゾール誘導体、

B g) 式IX

【0101】

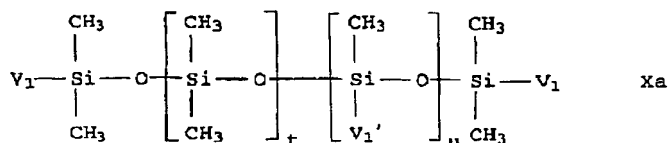
【化57】



IX

【0102】で示されるo, o', p, p'-テトラヒドロベンゾフェノン、

B h) 式X a

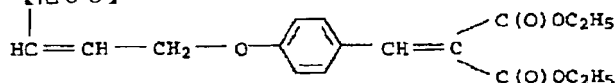


Xa

【0104】[式中、V1' は基

【0105】

【化59】



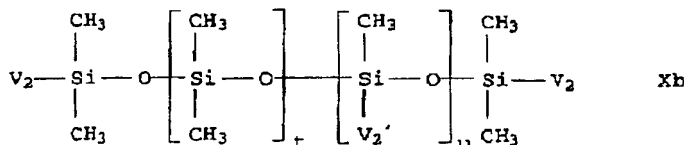
【0103】

【化58】

【0106】を表し、V1 はメチル基又はV1' を表す] で示されるオルガノシロキサンベンザルマロネート、又は式X b

【0107】

【化60】

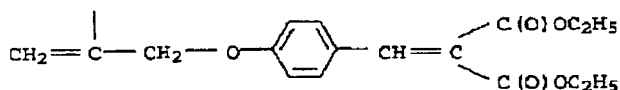


Xb

【0108】[式中、V2' は

【0109】

【化61】



【0110】の構造の基を表し、V2 はメチル基又はV2' を表す] で示されるオルガノシロキサンベンザルマロネート、又は式X a及びX bの化合物からなる混合物 [その際、tは100までの値を表し、uは20までの値を表すが、ただし、V1 = V1' 及び/又はV2 = V2' である場合u=0であり、V1 = CH3 及び/又はV2 = CH3 である場合uは1から20の値を表す] からなるグループから選択される少なくとも1種の化合物の有効量を、光保護剤として、場合により化粧品調製物及び医薬品調製物にとって常用のUV-A領域及びUV-B領域で吸収性の他の化合物と一緒に含有し、その際、UV-A吸収性化合物は原則としてUV-B吸収性化合物よりもわずかな量で使用される光保護剤組合物を、化粧品調製物及び医薬品調製物の総量に対して0.1~10質量%、有利に1~7質量%を有する化粧品調製物及び医薬品調製物である。

【0111】光保護剤を含有する化粧品調製物及び医薬品調製物は原則として少なくとも1つの油相を含有する担持剤をベースとする。しかしながら、親水性置換基を有する化合物を使用する場合、水性ベースだけの調製物も可能である。従って、油、水中油エマルジョン及び油中水エマルジョン、クリーム及びペースト、保護用リッ

プスティック材料又は脂肪不含ゲルが挙げられる。

【0112】エマルジョンとして特に式Iのアミノ置換ヒドロキシベンゾフェノンを分散した形で有するO/W-マクロエマルジョン、O/W-ミクロエマルジョン又はO/W/O-エマルジョンが挙げられ、その際、これらのエマルジョンはDE-A-19726121による転相技術により得られる。

【0113】添加物として挙げることができる常用の化粧品助剤は、例えば補助乳化剤、脂肪及びワックス、安定剤、増粘剤、生物起源物質、被膜形成剤、香料、着色剤、パール光沢剤、保存剤、顔料、電解質(例えば硫酸マグネシウム)及びpH調節剤である。補助乳化剤として有利に公知のW/O乳化剤及びその他にO/W乳化剤、例えばポリグリセリンエステル、ソルビタンエステル又は部分エステル化グリセリドが挙げられる。脂肪の典型的な例はグリセリドである。ワックスとしては特に蜜ろう、パラフィンワックス又はミクロワックス(場合により親水性ワックスと組み合わせた形)が挙げられる。安定剤として、脂肪酸の金属塩、例えばステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム及び/又はステアリン酸亜鉛を使用することができる。適当な増粘剤は、例えば架橋したポリアクリル酸及びその誘導体、

多糖類、特にキサンタンガム、グアーゴム、寒天、アルギネート及びチロース、カルボキシメチルセルロース及びヒドロキシエチルセルロース、さらに脂肪アルコール、モノグリセリド及び脂肪酸、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンである。生物起源物質とは、例えば植物抽出物、卵白加水分解物及びビタミン複合体であると解釈される。慣用の被膜形成剤は例えば親水コロイド、例えばキトサン、微結晶キトサン又は4級キトサン(quaterniertes Chitosan)、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン-酢酸ビニル

【0114】酸化防止剤を付加的に含有させるのは一般に有利である。好ましい酸化防止剤としては化粧品用及び／又は皮膚用の適用のために適した又は常用の全ての酸化物が使用できる。

【0115】アミノ酸(例えばグリシン、ヒスチジン、チロシン、トリプトファン)及びこれらの誘導体、イミダゾール(例えばウロカニン酸)及びその誘導体、ペプチド、例えばD、L-カルノシン、D-カルノシン、L-カルノシン及びこれらの誘導体(例えばアンゼリン)、カロチノイド、カロチン(例えばβ-カロチン、リコピン)及びこれらの誘導体、クロロゲン酸及びこれらの誘導体、リボ酸及びこの誘導体(例えばジヒドロリボ酸)、アウロチオグルコース、プロピルチオウラシル及び他のチオール(例えばチオロドキシン、グルタチオン、システイン、シスチン、シスタミン及びそのグリコシルエステル、N-アセチルエステル、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、アミルエステル、ブチルエステル及びラウリルエステル、パルミトイルエステル、オレイルエステル、γ-リノレンルエステル、コレステリルエステル及びグリセリルエステル)並びにこれらの塩、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、チオジプロピオン酸及びこれらの誘導体(エステル、エーテル、ペプチド、脂質、ヌクレオチド、ヌクレオシド及び塩)並びにスルホキシイミン化合物(例えばブチオニンスルホキシイミン、ホモシステインスルホキシイミン、ブチオニンスルホン、ペンター、ヘキサ-、ヘプタチオニンスルホキシ

イミン)(著しくわずかの認容性の投与量(例えば $\mu\text{mol} \sim \mu\text{mol}/\text{kg}$ )で)、さらに(金属)キレート化剤(例えば、アルファヒドロキシ脂肪酸、パルミチン酸、フィチン酸、ラクtofエリン)、αヒドロキシ酸(例えばクエン酸、乳酸、リンゴ酸)、フミン酸、胆汁酸、胆汁抽出物、ビリルビン、ビリベルジン、EDTA及びこれらの誘導体、不飽和脂肪酸及びその誘導体(例えばγ-リノレン酸、リノール酸、油酸)、葉酸及びこれらの誘導体、ユビキノン及びユビキノール及びこれらの誘導体、ビタミンC及びこの誘導体(例えばアスコルビルパルミテート、Mg-アスコルビルホスフェート、アスコルビルアセテート)、トコフェロール及び誘導体(例えばビタミンE-アセテート、トコトリエノール)、ビタミンA及び誘導体(ビタミンA-パルミテート)並びに安息香樹脂のコンフェリルベンゾエート(Koniferyl benzoate)、ルチン酸及びその誘導体、α-グリコシルルチン、フェルラ酸、フルフリリデングルシトール、カルノシン、ブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ノルジヒドログアイヤク樹脂酸(Nordihydroguajakarzsaeure)、ノルジヒドログアイヤレート酸(Nordihydroguajaretsaeure)、トリヒドロキシブチロフェノン、尿酸及びこれらの誘導体、マンノース及びその誘導体、亜鉛又はその誘導体(例えばZnO、ZnSO<sub>4</sub>)、セレン及びその誘導体(例えばセレンメチオニン)、スチルベン及びその誘導体(例えばスチルベンオキシド、トランス-スチルベンオキシド)からなるグループから選択される酸化防止剤が有利である。

【0116】調製剤中の前記の酸化防止剤(1以上の化合物)の量は、調製剤の総質量に対して有利に0.001~30質量%、特に有利に0.05~20質量%、特に1~10質量%である。

【0117】ビタミンE及び／又はその誘導体が1以上の酸化防止剤である限り、そのそれぞれの濃度は調製剤の総質量に対して0.001~10質量%の範囲内から選択するのが有利である。

【0118】ビタミンA及び／又はその誘導体もしくはカロチノイドが1以上の酸化防止剤である限り、そのそれぞれの濃度は調製剤の総質量に対して0.001~10質量%の範囲内から選択するのが有利である。

【0119】化粧品中の通常油成分は、例えばパラフィン油、グリセリルステアレート、イソプロピルミリスレート、ジイソプロピルアジベート、2-エチルヘキサン酸セチルステアリルエステル、水素化ポリイソブテン、ワセリン、カプリル酸/カプリン酸-トリグリセリド、微結晶ワックス、ラノリン及びステアリン酸である。

【0120】助剤及び添加物の全割合は、この材料に対して、1~80、有利に6~40質量%であり、非水性の割合(活性物質)は20~80、有利に30~70質

量%である。この材料の製造は自体公知の方法で、例えば温熱一、冷間一、温熱一温熱／冷間一もしくはPIT一乳化により行うことができる。これは純粋に機械的方法であり、化学反応は行われない。

【0121】このようなサンスクリーン調製剤は、従って例えば油中水クリーム、水中油クリーム及びローション、エーロゾル発泡クリーム、ゲル、油、脂肪スティック、パウダー、スプレー又はアルコール性水性ローションとして、液状、ペースト状又は固体の形で存在することができる。

【0122】さらに、本発明により使用すべきUVフィルタからの組合せの全体の系中で安定である限り、UV領域で吸収性の自体公知の他の物質を併用することもできる。

【0123】付加的に本発明により使用すべき光保護剤組合物と共に適用できるUVフィルター物質は、任意のUV-A及びUV-Bフィルター物質が挙げられる。例えば次のものが挙げられる：

【0124】

10 【表1】

番号	物質	CAS-番号 (=酸)
1	4-アミノ安息香酸	150-13-C
2	3-(4'-トリメチルアンモニウム)-ベンジリデンボルナン-2-オン-メチルスルフェート	52793-97-2
3	3,3,5-トリメチルクロロヘキシルサリチレート (ホモサラトウム)	118-56-9
4	2-ヒドロキシ-4-メトキシ-ベンゾフェノン (オキシベンゾム)	131-57-7
5	2-フェニルベンズイミダゾール-5-スルホン酸及びそのカリウム塩、 ナトリウム塩及びトリエタノールアミン塩	27563-81-7
6	3,3'-(1,4-フェニレンジメチン)-ビス(7,7-ジメチル-2- オキソビシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-メチルスルホン酸)及びその塩	90457-82-2
7	4-ビス(ポリエトキシ)アミノ-安息香酸ポリエトキシ-エチルエステル	113010-52-9
8	4-ジメチルアミノ-安息香酸-2-エチルヘキシルエステル	21245-02-3
9	サリチル酸-エチルヘキシルエステル	118-60-5
10	4-メトキシケイ皮酸-2-イソアミルエステル	71617-10-2
11	4-メトキシケイ皮酸-2-エチルヘキシルエステル	5466-77-3
12	2-ヒドロキシ-4-メトキシ-ベンゾフェノン-5-スルホン (スリソベンゾム)及びそのナトリウム塩	4065-45-6
13	3-(4'-スルホ)ベンジリデン-ボルナン-2-オン及びその塩	58030-58-6
14	3-ベンジリデンボルナン-2-オン	16087-24-8
15	1-(4'-イソプロピルフェニル)-3-フェニルプロパン-1,3-ジオン	63260-25-9
16	4-イソプロピルベンジルサリチレート	94134-93-7
17	2,4,6-トリアニリン-(o-カルボ-2'-エチルヘキシル-1'-オキシ)- 1,3,5-トリアジン	88122-99-0
18	3-イミダゾール-4-イル-アクリル酸及びそのエチルエステル	104-98-3
19	2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸エチルエステル	5232-99-5
20	2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリル酸-2'-エチルヘキシルエステル	6197-30-4
21	メンチル-o-アミノベンズエート又は： 5-メチル-2-(1-メチルエチル)-2-アミノ安息香酸	134-09-3
22	グリセリル-p-アミノベンズエート又は： 4-アミノ安息香酸-1-グリセリル-エステル	136-44-7
23	2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン (ジオキシベンゾン)	131-53-3
24	2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4-メチルベンゾフェノン (メキセノン)	1641-17-4
25	トリエタノールアミンサリチレート	2174-16-5
26	ジメトキシフェニルグリオキサール酸又は： 3,4-ジメトキシフェニル-グリオキサール酸ナトリウム	4732-70-1
27	3-(4'-スルホ)ベンジリデン-ボルナン-2-オン及びその塩	56039-58-8
28	4-ヒンズチル-4'-メトキシ-ジベンゾイルメタン	70356-09-1
29	2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン	131-55-5
30	2,2'-メチレン-ビス-[6(2E-ベンゾトリアゾール-2-イル)- 4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール]	103597-45-1
31	2,2'-(1,4-フェニレン)-ビス-1H-ベンゾイミダゾール-4,6- ジスルホン酸, Na+塩	180898-37-7
32	2,4-ビス-[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル- 6-(4-メトキシフェニル)-(1,3,5)-トリアジン	187393-00-6

【0125】本発明による化粧品及び皮膚科用調製物は有利にさらに金属酸化物及び／又は他の水中に難溶性又は不溶性の金属化合物をベースとする無機顔料、特にチ

タンの酸化物( $TiO_2$ )、亜鉛の酸化物( $ZnO$ )、鉄の酸化物(例えば $Fe_2O_3$ )、ジルコニウムの酸化物( $ZrO_2$ )、ケイ素の酸化物( $SiO_2$ )、マンガ



ンの酸化物（例えばMnO）、アルミニウムの酸化物（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、セリウムの酸化物（Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、相応する金属の混合酸化物もしくはこのような酸化物からなる混合物を含有することができる。特に、TiO<sub>2</sub>及びZnOをベースとする顔料が有利である。

【0126】本発明の範囲内において、強制的ではないが、無機顔料が疎水性の形で存在する場合、つまり顔料を表面的に撥水処理してある形で存在する場合が有利である。この表面処理は、自体公知の方法で、例えばDE-A-3314742に記載された方法で、顔料に疎水性の薄層を設置することよりなる。

【0127】UV線からヒトの毛髪を保護するために、本発明により使用すべき光保護剤組合物はシャンプー、ローション、ゲル、ヘアスプレー、エーロゾル発泡クリーム又はエマルジョン中で、0.1～10質量%、有利に1～7質量%の濃度で混入することができる。各調製物は、この場合特に毛髪の洗浄、着色並びに整髪のために使用することができる。

【0128】本発明により使用すべき光保護剤組合物は化粧品用の油中に良好に溶解しかつ化粧品調製物中に容易に混合できる。新規の光保護剤組合物を用いて製造したエマルジョンは、特にその高い安定性により優れており、光保護剤組合せ自体は高い光安定性により優れており、この光保護剤組合物を用いて製造した調製物は快適な皮膚感覚により優れている。

【0129】本発明により使用すべき光保護剤組合物のUVフィルタ作用は、化粧品調製物及び医薬品調製物中の作用物質及び助剤の安定のためにも利用することができる。

#### 【0130】

##### 調製物

##### 例2 リップケア用の組成物

材料含有量（質量%）	
100まで	
Eucerinum anhydricum	10.00
グリセリン	10.00
二酸化チタン、微細化	5.00
Aa（式I、R=n-ヘキシル）1%、Bb（式IVa）1%及びBd（式VI）3%からの化合物組合せ	
オクチルメトキシシンナメート	8.00
酸化亜鉛	5.00
ヒマシ油	4.00
ペンタエリトリチルステアレート／カプレート／ガブリレート／アジペート	
	4.00
グリセリルステアレートSE	3.00
蜜ろう	2.00
微結晶ワックス	2.00
クアテルニウム（Quaternium）-18 ベントナイト	2.00
PEG-45／ドデシルグリコールコポリマー	1.50

#### 【0134】

##### 例3 リップケア用の組成物

【実施例】次の実施例において新規光保護剤組合物の使用を詳細に説明する。

#### 【0131】例1

光安定性の測定のための標準方法（サンテスト）

試験すべき光保護剤の5質量%のアルコール溶液を、エッペンドルフピペット（20μl）を用いてフライス削りしたガラスプレート上に塗布した。アルコールの存在により、この溶液は粗面のガラス表面上に均質に分配した。塗布された量は日焼け止めクリーム中で平均的な光保護ファクタの達成のために必要な光保護剤の量に一致する。試験の際にそれぞれ4枚のガラスプレートを照射した。蒸発時間及び照射は各30分であった。ガラスプレートは照射の間に、サンテスト装置の底側にある水冷装置により軽度冷却した。サンテストの間の装置の温度は照射の間で40℃であった。試料を照射した後で、これを暗い50ml測定フラスコ中でエタノールで洗浄し、フォトメータで測定した。このブラインド試料も同様にガラスプレート上に塗布し、30分室温で蒸発させた。その他の試料と同様に、エタノールで洗浄し、100mlに希釈し、測定した。

【0132】化粧品目的のエマルジョンの一般的製造方法

全ての油溶性成分を攪拌釜中で85℃に温めた。全ての成分が溶融した際に、つまり液相として存在するようになった際に、水相を均質化しながら混入した。攪拌しながらこのエマルジョンを約40℃に冷却し、香料を添加し、均質化し、次いで攪拌し続けながら25℃に冷却した。

#### 【0133】

	材料含有量 (質量%)
Eucerinum anhydricum	100まで
グリセリン	10.00
二酸化チタン、微細化	10.00
A a (式 I、R=n-ヘキシル) 1%、A b (式 I I=ネオペンチル) 1%及び	
B d (式 V I) 3%からの化合物組合せ	5.00
オクチルメトキシシンナメート	8.00
酸化亜鉛	5.00
ヒマシ油	4.00
ペンタエリトリチルステアレート/カプレート/カプリレート/アジペート	4.00
グリセリルステアレート S E	3.00
蜜ろう	2.00
微結晶ワックス	2.00
クアテルニウム (Quaternium) - 18 ベントナイト	2.00
P E G - 4 5 / ドデシルグリコールコポリマー	1.50。

【0135】

## 例4 微細顔料を有する日焼け止め剤用の組成

	材料含有量 (質量%)
水	100まで
オクチルメトキシシンナメート	10.00
P E G - 7 - 水素化ヒマシ油	6.00
二酸化チタン、微細化	6.00
A a (式 I、R=n-ヘキシル) 2%、B b (式 I V a) 1%及びB d (式 V I	
) 2%からの化合物組合せ	5.00
鉱油	5.00
イソアミル p-メトキシシンナメート	5.00
プロピレングリコール	5.00
ホホバ油	3.00
4-メチルベンジリデンシウノウ	3.00
P E G - 4 5 / ドデシルグリコールコポリマー	2.00
ジメチコン	1.00
P E G - 4 0 - 水素化ヒマシ油	0.50
トコフェリルアセテート	0.50
フェノキシエタノール	0.50
E D T A	0.20。

【0136】

## 例5 微細顔料を有する日焼け止め剤用の組成

	材料含有量 (質量%)
水	100まで
オクチルメトキシシンナメート	10.00
P E G - 7 - 水素化ヒマシ油	6.00
二酸化チタン、微細化	6.00
A a (式 I、R=n-ヘキシル) 1.5%、A b (式 I I、R=ネオペンチル)	
1%及びB d (式 I V b) 2.5%からの化合物組合せ	5.00
鉱油	5.00
イソアミル p-メトキシシンナメート	5.00
プロピレングリコール	5.00
ホホバ油	3.00
4-メチルベンジリデンシウノウ	3.00

35

36

PEG-45ノドデシルグリコールコポリマー	2.00
ジメチコン	1.00
PEG-40-水素化ヒマシ油	0.50
トコフェリルアセテート	0.50
フェノキシエタノール	0.50
EDTA	0.20。

【0137】

## 例6 無脂肪ゲル

## 材料含有量(質量%)

水	100まで
オクチルメトキシシンナメート	8.00
二酸化チタン、微細化	7.00
Aa(式I、R=n-ヘキシル)1%、Bf(式VII I)2%及びBc(式Vb)2%からの化合物組合せ	5.00
グリセリン	5.00
PEG-25 PABA	5.00
4-メチルベンジリデンショウノウ	1.00
アセテートC10~C30アルキルアクリレートクロスポリマー	0.40
イミダゾリジニル尿素	0.30
ヒドロキシエチルセルロース	0.25
メチルパラベンナトリウム	0.25
EDTA二ナトリウム	0.20
香料	0.15
プロピルパラベンナトリウム	0.15
水酸化ナトリウム	0.10。

【0138】

## 例7 無脂肪ゲル

## 材料含有量(質量%)

水	100まで
オクチルメトキシシンナメート	8.00
二酸化チタン、微細化	7.00
Aa(式I、R=n-ヘキシル)1%、Ab(式II、R=ネオペンチル)1%及びBf(式VII I)3%からの化合物組合せ	5.00
グリセリン	5.00
PEG-25 PABA	5.00
4-メチルベンジリデンショウノウ	1.00
アセテートC10~C30アルキルアクリレートクロスポリマー	0.40
イミダゾリジニル尿素	0.30
ヒドロキシエチルセルロース	0.25
メチルパラベンナトリウム	0.25
EDTA二ナトリウム	0.20
香料	0.15
プロピルパラベンナトリウム	0.15
水酸化ナトリウム	0.10。

【0139】

## 例8 サンクリーム

## 材料含有量(質量%)

水	100まで
オクチルメトキシシンナメート	8.00
二酸化チタン、微細化	8.00

PEG-7-水素化ヒマシ油	6.00
Aa (式I、R=n-ヘキシル) 1.5%、Bg (式IX) 1.5%及びBb (式IVb) 2%からの化合物組合せ	5.00
鉱油	6.00
酸化亜鉛	5.00
イソプロピルパルミテート	5.00
イミダゾリジニル尿素	0.30
ホホバ油	3.00
PEG-45/ドデシルグリコールコポリマー	2.00
4-メチルベンジリデンショウノウ	1.00
ステアリン酸マグネシウム	0.60
トコフェリルアセテート	0.50
メチルパラベン	0.25
EDTA二ナトリウム	0.20
プロピルパラベン	0.15。

【0140】

## 例9 サンククリーム

材料含有量 (質量%)

水	100まで
オクチルメトキシシンナメート	8.00
二酸化チタン、微細化	8.00
PEG-7-水素化ヒマシ油	6.00
Aa (式I、R=n-ヘキシル) 2%、Be (式VII) 1%及びBc (式Vb) 2%からの化合物組合せ	5.00
鉱油	6.00
酸化亜鉛	5.00
イソプロピルパルミテート	5.00
イミダゾリジニル尿素	0.30
ホホバ油	3.00
PEG-45/ドデシルグリコールコポリマー	2.00
4-メチルベンジリデンショウノウ	1.00
ステアリン酸マグネシウム	0.60
トコフェリルアセテート	0.50
メチルパラベン	0.25
EDTA二ナトリウム	0.20
プロピルパラベン	0.15。

【0141】

## 例10 サンククリーム (耐水性)

材料含有量 (質量%)

水	100まで
オクチルメトキシシンナメート	8.00
PEG-7-水素化ヒマシ油	5.00
プロピレングリコール	5.00
イソプロピルパルミテート	4.00
カプリル酸/カプリン酸トリグリセリド	4.00
Aa (式I、R=n-ヘキシル) 1%、Ab (式II、R=ネオペンチル) 1%、Bb (式IVb) 1%及びBd (式VI) 2%からの化合物組合せ	5.00
グリセリン	4.00
ホホバ油	3.00

39

40

4-メチルベンジリデンショウノウ	2.00
二酸化チタン、微細化	2.00
PEG-45/ドデシルグリコールコポリマー	1.50
ジメチコン	1.50
硫酸マグネシウム	0.70
ステアリン酸マグネシウム	0.50
香料	0.15。

## 【0142】

## 例11 サンクリーム（耐水性）

## 材料含有量（質量%）

水	100まで
オクチルメトキシシンナメート	8.00
PEG-7-水素化ヒマシ油	5.00
プロピレングリコール	5.00
イソプロピルパルミテート	4.00
カプリル酸/カプリン酸トリグリセリド	4.00
Aa（式I、R=n-ヘキシル）1%、Ba（式III、R6=t-ブチル、R7=メトキシ）1%及びBb（式IVb）2%からの化合物組合せ	
	5.00
グリセリン	4.00
ホホバ油	3.00
4-メチルベンジリデンショウノウ	2.00
二酸化チタン、微細化	2.00
PEG-45/ドデシルグリコールコポリマー	1.50
ジメチコン	1.50
硫酸マグネシウム	0.70
ステアリン酸マグネシウム	0.50
香料	0.15。

## 【0143】

## 例12 サンミルク

## 材料含有量（質量%）

水	100まで
鉱油	10.00
PEG-7-水素化ヒマシ油	6.00
イソプロピルパルミテート	5.00
オクチルメトキシシンナメート	3.50
Aa（式I、R=n-ヘキシル）1%及びBb（式IVb）4%からの化合物組合せ	
	5.00
カプリル酸/カプリン酸トリグリセリド	3.00
ホホバ油	3.00
PEG-45/ドデシルグリコールコポリマー	2.00
硫酸マグネシウム	0.70
ステアリン酸マグネシウム	0.60
トコフェリルアセテート	0.50
グリセリン	3.00
メチルパラベン	0.25
プロピルパラベン	0.15
トコフェロール	0.05。

## 【0144】

## 例13 サンミルク

材料含有量 (質量%)	
水	100まで
鉱油	10.00
PEG-7-水素化ヒマシ油	6.00
イソプロピルパルミテート	5.00
オクチルメトキシシンナメート	3.50
Aa (式I、R=n-ヘキシル) 0.5%、Bb (式IVa) 1%及びBc (式Vb) 3.5%からの化合物組合せ	5.00
カプリル酸/カプリン酸トリグリセリド	3.00
ホホバ油	3.00
PEG-45/ドデシルグリコールコポリマー	2.00
硫酸マグネシウム	0.70
ステアリン酸マグネシウム	0.60
トコフェリルアセテート	0.50
グリセリン	3.00
メチルパラベン	0.25
プロピルパラベン	0.15
トコフェロール	0.05

## 【手続補正書】

【提出日】平成13年3月19日(2001.3.19)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

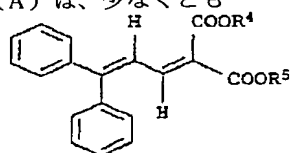
【補正対象項目名】請求項8

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項8】 280～400nmの範囲内のUV線に対してヒトの表皮又はヒトの毛髪を保護するための光保護剤組合物を含有する化粧品調製物及び医薬品調製物において、化粧品及び医薬品に適した担持剤中に、光安定性UVフィルタとして光保護剤組合物の有効量を、場合により化粧品調製物及び医薬品調製物にとって常用のUV領域において吸収性の他の化合物と組み合わせて含有し、前記の光保護剤組合物は

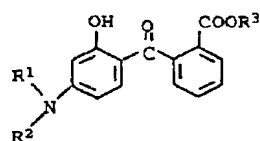
A) 主にUV-A領域において吸収性の化合物及び  
B) さらにUV-A領域、UV-B領域及び両方の領域にわたり吸収性の化合物を有し、その際、UV-A領域中で吸収性の成分(A)は、少なくとも



【式中、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は相互に無関係に、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>シクロアルキル又はC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>シクロアルケニルを表す】で示される4,4'-ジアリールブタジエンの有効量を含有し、及び成分

Aa) 一般式I

【化15】



I

【式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は相互に無関係に、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、C<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>シクロアルキル又はC<sub>3</sub>～C<sub>10</sub>シクロアルケニルを表し、その際、置換基R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はこれらが結合している窒素原子と一緒になって5員又は6員の環を形成してもよく、R<sup>3</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>アルキルを表す】で示されるヒドロキシベンゾフェノンの有効量並びに場合により付加的に

Ab) 式II

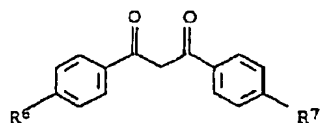
【化16】

II

B)は

Ba) 式III

【化17】

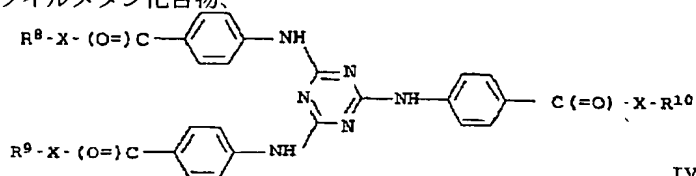


III

〔式中、 $R^6$  は $C_1 \sim C_{12}$  アルキルを表し、 $R^7$  は水素、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル又は $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシを表す〕で示されるジベンゾイルメタン化合物、

B b) 式IV

【化18】



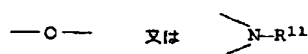
IV

〔式中、 $R^8 \sim R^{10}$  は相互に無関係に、場合により置換された $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$  アリール、 $C_5 \sim C_{10}$  ヘテロアリール又は $SpSi1$ を表し、その際、 $Sp$ はスぺーサを表し、 $Si1$ はシラン基、オリゴシロキサン基、又はポリシロキサン基を表し、 $X$ は二価の基

を表し、その際、 $R^{11}$  は水素又は場合により置換された $C_1 \sim C_{20}$  アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$  アリール又は $C_5 \sim C_{10}$  ヘテロアリールを表す〕で示されるトリアジン誘導体、

B c) 式V

【化20】

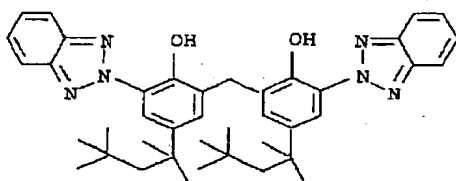


V

〔式中、フェニル環に少なくとも1個の $o$ -ヒドロキシ基及び1～20個のC原子を有する少なくとも1個のパラアルコキシ基が結合している〕で示されるトリアジン誘導体、

B d) 式VI

【化21】

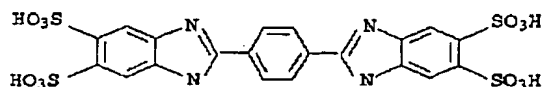


VI

で示されるベンゾトリアゾール誘導体、

【化22】

B e) 式VII

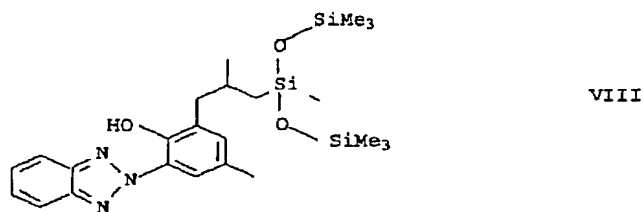


VII

で示されるベンゾイミダゾール誘導体及びその塩、

【化23】

B f) 式VIII



で示されるベンゾトリアゾール誘導体、

【化24】

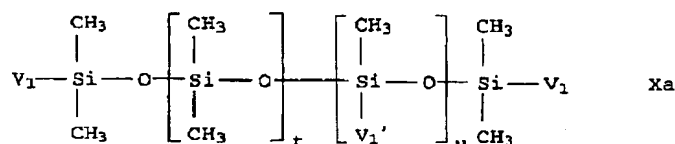
B g) 式IX



で示されるo, o', p, p'-テトラヒドロキシベン  
ゾフェノン及び

【化25】

B h) 式Xa

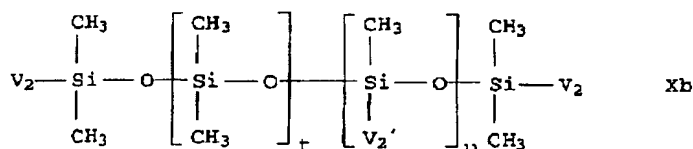
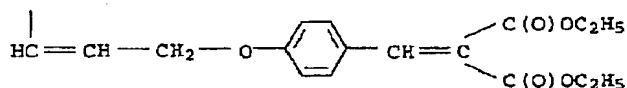


【式中、V<sub>1</sub>' は基

【化26】

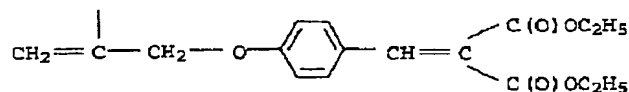
を表し、V<sub>1</sub> はメチル基又はV<sub>1</sub>' を表す】で示される  
オルガノシロキサンベンザルマロネート、又は式Xb

【化27】



【式中、V<sub>2</sub>' は

【化28】



の構造の基を表し、V<sub>2</sub> はメチル基又はV<sub>2</sub>' を表す】  
で示されるオルガノシロキサンベンザルマロネート、又  
は式Xa及びXbの化合物からなる混合物【その際、t  
は100までの値を表し、uは20までの値を表すが、  
ただし、V<sub>1</sub> = V<sub>1</sub>' 及び/又はV<sub>2</sub> = V<sub>2</sub>' である場  
合u=0であり、V<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub> 及び/又はV<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>  
である場合uは1~20の値を表す】からなるグループ

から選択される少なくとも1種の化合物の有効量を、場  
合により化粧品調製物及び医薬品調製物にとって常用の  
UV領域において吸収性の他の化合物と組み合わせて、  
太陽光に対するヒトの皮膚又はヒトの毛髪の保護のため  
の化粧品調製物及び医薬品調製物中の光安定性UVフィ  
ルタとして有することを特徴とする化粧品調製物及び医  
薬品調製物。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

A61K 47/22

47/24

識別記号

F I

A61K 47/22

47/24

テーマコード(参考)



(72)発明者 トルステン ハーベック  
ドイツ連邦共和国 メッケンハイム イン  
デア エルケルター 8

(72)発明者 トーマス ヴュンシュ  
ドイツ連邦共和国 シュパイヤー ザンク  
トークララークロスターヴェーク 12

THIS PAGE BLANK (USPTO)